

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-30123

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月9日

C 08 G 77/40

NUF

6561-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液晶相を有するオルガノポリシロキサンの製造法

⑮ 特 願 昭61-93479

⑯ 出 願 昭57(1982)5月14日

⑰ 特 願 昭57-81331の分割

優先権主張 ⑱ 1981年5月15日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3119459.1

㉑ 発 明 者 ハイノ・フインケルマ ドイツ連邦共和国 クラウシュタール ツェラーフェ  
ン ルト・ゴスラルシエ・シュトラッセ 59㉒ 出 願 人 コンゾルティウム・フ ドイツ連邦共和国 ミュンヘン 70 ツィールシュタット  
ユール・エレクトロヒ ストラッセ 20  
エーミツシエ・インツ  
ストリー・ゲゼルシヤ  
フト・ミット・ベシユ  
レンクテル・ハフツン  
グ

㉓ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 産業上の利用分野

## 1 発明の名称

液晶相を有するオルガノポリシロキサンの  
製造法

## 2 特許請求の範囲

1. オルガノポリシロキサン骨格へ化学的に結  
合せる同じかまたは異なるメソゲン分子を  
有し、3次元に架橋された化合物を製造する  
に当り、

一般式:



[式中、Rがメソゲン分子、R'が縮合性の  
基、およびnが0, 1, 2または3を表わす]  
のシランまたはシラン混合物が縮合触媒の存  
在において架橋せしめられ、その場合少くと  
も1成分は、nが0と異なるシランであり、  
かつ1成分が、nが0または1であるシラン  
であることを特徴とする液晶相を有するオル  
ガノポリシロキサンの製造法。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、オルガノポリシロキサン骨格へ化  
学的に結合された同じかまたは異なるメソー  
ゲン分子を有し、3次元に架橋された、液晶相を  
有するオルガノポリシロキサンの製造法に関す  
る。

## 従来の技術

すでに、西ドイツ国特許公開明細書第294  
4591号によれば、液晶相を有するオルガノ  
ポリシロキサンが公知である。この場合大体に  
おいて、グラフトされたメソゲン分子を有す  
る線状のオルガノポリシロキサンが挙げられる。

## 発明が解決しようとする問題点

本発明の課題は、3次元に架橋され、従つて  
非液系であるが液晶特性を有する化合物の製造  
法を見出すことであつた。従つて、なかなく  
成形性ないしは流動性の点で代表的な固体特性  
を有し、他方で特定の液体に対し固有の液晶特  
性を有する化合物の製造法を見出すことが解決  
すべき難点である。

問題点を解決するための手段

本発明によるオルガノポリシロキサン製造法は、一般式：



〔式中、Rはメソージン分子、R'は縮合性の基、およびnは0, 1, 2または3を表わす〕のシランまたはシラン混合物が縮合触媒の存在において架橋され、その場合少なくとも1つの成分はnが0と異なるシランであり、かつ1つの成分はnが0または1であるシランであるという条件が満されることを特徴とする。

有利に、nが0と異なり、従つて少なくとも1つのメソージン官能基を有するシランの分量が50モル%である。メソージン官能基のない架橋性シランの分量は最高50モル%である。

前記方法の工程により使用すべき圧力および温度条件は、またすでに従来よりそれぞれの架橋反応で代表的な範囲内にある。

本発明によるオルガノポリシロキサンは、ネマチック、カイラルネマチックまたはスメクテ

が脂肪族多価化合物1~4モル%、例えばビニル基1~4モル%を含有する場合、架橋がまた硫黄元素により行なわれることができる。

有利な化合物は、付加架橋により得られた混合物である。この架橋法の根底をなす反応が、このような反応を促進する触媒の存在におけるSiH官能基の脂肪族多価化合物への付加である。

本発明の範囲内で殊に有利な化合物は、オルガノ水素ポリシロキサンと、ビニルまたはアセチレン基を有するメソージン分子および、ビニル基数最低2を有する架橋剤としてのオルガノポリシロキサンより成り、その場合Si-H結合数に対し0.2~2倍、有利に化学量論的数のビニルまたはアセチレン基を有する混合物とを、Si-Hのビニルまたはアセチレン官能基への付加を促進する触媒の存在において反応させることにより得られる。

有利に、オルガノ水素ポリシロキサンの場合、トリメチルまたはジメチルシロキサン末端基を有するポリーメチル-(H)-シロキサン

ック特性を有することができる。

本発明の範囲において、このような本発明によるオルガノポリシロキサンは、エラストマと呼称され、従つて相対的に低い架橋度を有するものもあり、また樹脂と呼称される高架橋度のものもある。

本発明による、液晶特性を有するオルガノポリシロキサンは、これをその製造法により特徴づけるならば、またすでに従来より架橋オルガノポリシロキサンの分野で公知の架橋機構により硬化せしめられることができる。

この例が、架橋前に、メソージン基を除き官能基を含有しないかまたはアルキル基のほか他の官能基を含有しない、フリーラジカルにより架橋された化合物である。このような化合物は、メソージン分子がグラフトされたオルガノポリシロキサン連鎖を、有機過酸化物等のようなフリーラジカル形成剤の存在において架橋させることにより得ることができる。メソージン分子がグラフトされたオルガノポリシロキサン連鎖

が挙げられる。この場合Si-H基数は、実際的な理由から連鎖のSi原子数を上廻つてはならない。

大てい架橋剤として、末端単位中にそれぞれ1つのビニル基を有するジメチルポリシロキサンが使用される。架橋剤の分量は、混合物のビニル含量に対し一般に5~50モル%、有利に10~20モル%である。

有利に触媒として、またすでに従来よりこのような反応に使用された、白金、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムの化合物、例えばPtCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O, Pt-オレフィン、Pt-アルコール、Pt-エーテル錯体等が使用される。

前述の付加架橋化合物の範囲内で無数の変性が行なわれることができる：従つて、Si-H官能基を有する成分も、またビニル基を有する成分もしくは、付加化合物が形成される前記2つの成分も、化学的に結合せるメソージン分子を有することができる。

本発明による、液晶特性を有する架橋せるシロキサンのもう1つの変性が、例えばアクリル-またはメタクリル酸-アリルエステルもしくはアリル-エポキシ-プロピル-エーテルのような2官能性物質を架橋剤として使用することにより行なわれる。最も有利に、化学的に結合せるメソゲン分子を有するこのような架橋せるオルガノポリシロキサンの合成は、加水分解によるか、もしくは、メソゲン分子で変性されたシランと縮合させることによるか、もしくは相応するシロキサンを平衡化することにより得られる、メソゲン分子がグラフトされたオルガノ-水素-ポリシロキサンを、例えば白金触媒の存在において前記の2官能性化合物と付加生成物に反応させ、最後にこの付加生成物をラジカル形成剤または、例えばUV線のような化学線の作用下に、もしくはエポキシ誘導体の場合は酸無水物またはアミンを使用し架橋するように行なわれる。

架橋の際にチオエーテル基が架橋点として生

ホスフエート基である。メソゲン分子は、これら2つの成分のそれぞれ1方あるいはまたこれら2つの成分に結合されていることができる。

縮合反応は、自体公知の縮合触媒の存在において実施される。この触媒の例が、なかんずく錫の化合物、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート等である。

なかんずく、本発明による液晶特性を有する網状シロキサンは、化学的に結合せるメソゲン分子を有するメチルポリシロキサンである。Si-C結合を経て結合せる置換基の他の例は、エチル-、プロピル-およびフェニル基である。これら前述の基は、出発化合物を相応に選択することにより導入される。

メソゲン分子としては、原則として全ての、メソゲン特性を有する化合物が挙げられる。

すでに、メソゲン特性を有する官能基が広範囲に文献に記載されている。これに関する総合的記載は、ダイートリヒ・デムス等の「液晶表」(Dietrich Demus et al., "Flüssige

じる他の架橋用化合物として、メルカプト官能性のシランまたはシロキサンと脂肪族多価結合を有するオルガノポリシロキサンとの光化学反応により得られる付加化合物が挙げられる。特定の場合、末端単位中にそれぞれ1つのアリル基を有する、メソゲン分子がグラフトされたオルガノポリシロキサンが、トリメチルシロキサン基で成端され、メチル-メルカプト-プロピル-シロキサン単位を有するオルガノポリシロキサンでUV線の作用下に架橋される。

さらに、縮合反応により得られる架橋せる化合物が有利である。このような架橋化合物は、末端単位中にそれぞれ1つの縮合性基を有するオルガノポリシロキサンと、最低3つの縮合性基を含有するシランまたはこのようなシランの、最低3つの縮合性基を含有する部分水解物とを縮合させることにより得られる。縮合性基の例は、Si原子に結合せる水素-、ヒドロキシル-、アルコキシ-、アシロキシ-、アミノキシ-、アミン-、アシルアミノ-、オキシム基または

Kristalle in Tabellen", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974)を参照されたい。

この例が、シクロヘキシル-カルボン酸-フェニルエステル、シクロヘキシル-フェニル-エステル、シクロヘキシル-フェニル-エーテル、シクロヘキシル-ベンゾール、シクロヘキシル-カルボン酸-シクロヘキシル-エステル、ジ-シクロヘキシル誘導体のようなシクロヘキサンの誘導体、スチルベンの誘導体、安息香酸-フェニルエステルの誘導体、ベンジリデンアニリン、アゾベンゾールの誘導体、アゾキシベンゾールの誘導体、ビフェニルのアルキル-およびアルコキシ誘導体、シッフ塩基、コレステリンおよびコレスタンの誘導体のようなステロイドである。

しばしば用途特定の理由から、メソゲン官能基が、大きい誘電異方効果を得るため、例えばニトリル基のような極性基を含有するのが有利である。

実際のメソージン官能基およびオルガノポリシロキサン骨格中に軟質の化合物があり、最も有利にこの化合物は、シロキサン骨格および実際のメソージン官能基間の結合リンクとしての3～6個のメチレンーまたはジメチルシロキシ基により実現される。

有利に、メソージン分子の、シランないしはオルガノポリシロキサン骨格へのグラフト反応が、Si-H官能基を脂肪族多価結合へ付加させることにより行なわれる。従つて有利に、ビニルーまたはアセチレン基を有するこのようなメソージン分子、なかんずく前記メソージン官能基の、プロペン、ブテン、ヘキセン、ブテン、ペンテンおよびヘキシンの誘導体が使用される。

本発明による、液晶特性を有するシロキサンの製造法は、すでに前記せる種類の架橋法により行なわれる。

有利な製造法は、水素-オルガノ-ポリシロキサンと、ビニル置換基、メソージン分子および、末端基中にそれぞれ1つのビニル基を有す

サンは、温度表示に使用されることができる。例えば、このような用途が、医学、非破壊材料試験(熱フラックス法)の分野で、またはマイクロエレクトロニクスの試験の難点を解決する際に得られる。さらに、重要な用途が、電界および磁界の光学的表示装置で得られた(オプトエレクトロニクス)。他の用途が、電子写真用、光変調の分野、または例えば偏光箔の成分としての応用に関われる。本発明によるオルガノポリシロキサンは、なかんずく箔の積層用に好適である。

#### 実施例

以下に、本発明を実施例につき説明する。

##### 例 1

- a) 4-プロペン-2-オキシ-安息香酸-コレステリルエステル10gおよびトリクロルシラン1.9gを、メチレンクロリド36g中で、この溶液の重量に対し、ジシクロペンタジエニル-PtCl<sub>3</sub>の形のPt100重量ppmの存在において、3時間還流下に沸騰させる。

るオルガノポリシロキサンより成り、その場合反応混合物中に存在するSi-H官能基の数に対しほぼ化学量論的量のビニル基を有する混合物とを、Si-Hの脂肪族多価結合への付加を促進する触媒の存在において反応させることを特徴とする。

本発明による、液晶特性を有するエラストマの場合、液晶相を有し、網状組織が得られる未架橋のオルガノポリシロキサンも相転移するほぼその範囲内で相転移する。なかんずく樹脂状の種類の場合、架橋度を増大させると液晶組織が固定される。このような場合、アイソトロップ状態への転移がしばしばシロキサンの分解温度を上廻る。従つて、液晶状態に関してできるだけ均質な組織を得るため、本発明による樹脂の場合は架橋前またはその間にメソージン官能基を配向させる方法を実施することが推奨される。そのための適当な方法は、圧延、塗布、電界印加等である。

本発明による、液晶特性を有する架橋シロキ

その後に、メタノール4mlを添加し、かつさらに2時間還流下に沸騰させる。最後に溶剤を除去する。この目的生成物Iは透明化温度180℃を有する。

- b) a)によると類似の方法で、プロペン-2-オキシ-安息香酸-4'-フェニル-フェニルエステル10gとトリクロルシラン4.1gとを白金触媒100ppmの存在において反応させる。メタノール6mlを添加しかつ溶剤を除去することにより、透明化温度54℃を有する目的生成物IIが得られる。

- c) 重量比1:1でIおよびIIの混合物を製造しかつ、この混合物に対しジブチル錫ジアセテート4重量%を添加する。

この混合物を、60℃でゴムローラを使用しセルロースアセテートより成るシートへ圧延する。この圧延工程により、メソージン官能基の、単一反射性のカイラルネマチック組織を有する液晶状態への配向が得られる。黄緑の反射色を有するコレステリック相が形成される。次いで、

1時間の経過中に温度を120℃に上昇させる。  
さらに2時間後に、温度120℃で、反射色が  
青緑色へ移動する。このフィルムはトルオール  
にもはや不溶である。アイソトロップ状態への  
転移は樹脂の分解温度を上回る。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄



第1頁の続き

|      |                          |  |
|------|--------------------------|--|
| ⑦発明者 | ギユンター・レハゲ                | ドイツ連邦共和国 クラウシュタール — ツエラーフェ<br>ルト・アイナースベルガー・ブリック 17 |
| ⑧発明者 | フランツ — ハイ<br>ンリッヒ・クロイツアー | ドイツ連邦共和国 マルチンスリート・ヨゼフ — ゲル<br>シュテナー — シュトラーセ 14 デー |